Ueber die Absorptionsbanden von Jod und von Tellur

Die Resonanzspektra des Jod=dampfes bei hohen Temperaturen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Ernst Hirschlaff
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 1. 1932
Tag der Promotion: 9. 5. 1932

Dr. Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29.

257

Referenten: Professor Dr. P. Pringsheim
Professor Dr. W. Nernst

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Prädissoziation von Te_2 wird im Absorptionsspektrum gefunden. Im Gebiet um 8000 Å werden etwa 50 Kanten von J_2 in Absorption gefunden und eingeordnet.

Es werden die Banden von Jod und von Tellur in Absorption untersucht, und zwar ist bei Tellur der Gegenstand der Untersuchung das Unscharfwerden der Feinstruktur, die sogenannte „Prädissoziation", die man in Analogie zu ihrem Auftreten bei Schwefel hier vermuten konnte. Bei Jod ist die Absorption im photographisch noch erreichbaren Ultrarot (also bis etwa 1 μ) beobachtet worden, um entscheiden zu können, ob die verschiedenen Banden, die von mehreren Autoren gefunden wurden, zu dem System der sichtbaren Banden gehören, oder ob sie vielleicht einem neuen Elektronenübergang zuzuordnen sind.

Um die dazu notwendige große Dispersion zu erreichen, wurde ein Konkavgitter benutzt mit den Daten: Radius $r = 1{,}72$ m; Teilung 15000 Striche pro Zoll; geteilte Fläche $7 \cdot 6$ cm^2. Das Gitter wurde in der Paschen-Rungeschen Anordnung aufgestellt. Dabei ist vielleicht zu bemerken, daß Gitter-Kassettenbogen und Spalt auf einem großen Schiefertisch von 1,82 m Durchmesser aufgebaut wurden, wodurch gegenseitige Verschiebungen infolge Erschütterungen vermieden werden. Über den Tisch kann noch ein Vorhang in Form eines großen Lampenschirms gesenkt werden, der die Anordnung lichtdicht abschließt.

I. Die Prädissoziation von Tellur zeigt sich darin, daß die fünf letzten Banden bis zur Konvergenzstelle hin plötzlich diffus werden. Das Bandensystem geht ohne Abgrenzung in das nachfolgende Kontinuum der Dissoziation über.

Die Aufnahmen wurden gemacht in der zweiten Ordnung mit einer Dispersion von 4,44 Å pro Millimeter. Das Absorptionsgefäß war ein 40 cm langes, 5 cm weites Rohr aus Hartglas, auf dessen Enden planparallele Fenster aufgeschmolzen waren. Das Tellur wurde im Vakuum überdestilliert. Das Gefäß konnte in einem elektrischen Ofen erhitzt werden; es wurden Temperaturen von 480 bis 550° benutzt. Bei 480°, welcher Temperatur ein Druck von 0,4 mm entspricht, wurde zuerst Absorption beobachtet. Als Lichtquelle diente eine Kinolampe (6 Volt, 4,35 Amp.) mit stabförmiger

Wolframspirale. Die Belichtungszeiten variierten von $^1/_2$ bis 2 Stunden. Als Vergleichsspektrum diente Eisen.

Auf den Aufnahmen ist ein plötzliches Unscharfwerden der Banden bei $\lambda = 3895$ Å zu sehen; die von Rosen[1]) angegebenen fünf Banden, die noch weiter im Violett liegen, sind undeutlich und gehen in das Grenzkontinuum über. Änderungen der Aufnahmebedingungen, wie Erhöhung des Druckes, Verlängerung der Expositionszeit, Überlastung der Lampe, lassen das Aussehen der Aufnahmen völlig ungeändert. Da die Lampe in diesem Gebiet schon einen merklichen Abfall der Intensität aufweist, wird zum Vergleich das Kontinuum der Lampe photographiert. Es werden dann zwei Aufnahmen photometriert, die unter sonst gleichen Bedingungen gemacht wurden und von denen die eine das Bandenspektrum, die andere das Kontinuum wiedergibt. Auf diese Weise kann der Intensitätsabfall der Lampe eliminiert werden. Die Photometerkurve (Fig. 1) zeigt deutlich eine plötzliche und grundsätzliche Änderung der Struktur der Banden.

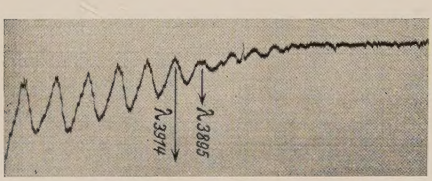

Fig. 1. Photometerkurve.

Die Banden entsprechen Übergängen vom niedrigsten Kernschwingungsniveau des Grundzustands zu den höchsten des angeregten Zustandes. Sie nehmen (s. auch Rosen) zur Konvergenzstelle hin an Intensität merklich ab.

$v'' = 0$	$v' = 18$	19	20	21	22	23	24	25
ν	25 302	25 427	25 545	25 669	25 789	25 899	26 001	26 092
λ	3 951	3 932	3 914	3 895	3 876	3 860	3 845	3 831

Eine weitere Stelle der Prädissoziation konnte nicht gefunden werden. Im gesamten Bandensystem, das sich bei diesen niedrigen Temperaturen nur bis etwa 5000 Å erstreckt, tritt kein weiteres Diffuswerden der Feinstruktur auf, wenigstens läßt es sich nicht mit Sicherheit feststellen. Denn durch das Auftreten von neuen Serien $v'' = \text{const}$ liegen die Kanten sehr eng zusammen, so daß die Banden sich stark überlappen. Daß die durch Erhöhung der Temperatur neu auftretenden Banden im Gelben und Roten

[1]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

etwa Prädissoziation zeigen können, ist wegen ihres Aussehens[1]) in diesem Gebiet nicht anzunehmen. Auch würde eine Erhöhung der Temperatur von vornherein ein Diffuswerden der Banden begünstigen und ein sicheres Erkennen verhindern. Die Bandenkanten sind nicht sehr ausgesprochen, sie sind breit und zeigen deutliche Aufspaltung in mehrere Köpfe, wie es auch dem vermutlichen Elektronenübergang entspricht. In Fluoreszenz[1]) fehlen die hier als diffus bezeichneten Banden vollständig, was mit der Deutung als Prädissoziation übereinstimmt.

Die Theorie der „Prädissoziation" genannten Erscheinung ist von vielen Autoren[2]) gegeben worden. Experimentell wurde die Erscheinung gefunden an den Dämpfen einiger organischer Verbindungen[3]) und neuerdings auch an einigen Hydridbanden[4]) und bei NO_2[5]). In den Spektren der Moleküle, die aus gleichen Atomen bestehen, ist Prädissoziation zuerst nur in der sechsten Gruppe des periodischen Systems gefunden worden[6]). Die Atome in dieser Gruppe haben ja wohl alle die gleichen Terme, da sie gleiche Valenzelektronen haben; sie sind immer nur um eine abgeschlossene Schale voneinander getrennt. Ebenso werden auch die Moleküle in ihren Termen übereinstimmen, falls man die Kopplungen als gleich voraussetzt. Das Sauerstoffmolekül — das leichteste in dieser Gruppe — ist am genauesten bekannt, man wird aus seiner Konfiguration auf die der anderen schließen dürfen. Das Bandensystem (Schumann-Runge-Banden) entsteht bei O_2, wie übrigens auch bei S_2 durch einen Elektronensprung $^3\Sigma - {}^3\Sigma$; man kann also für die übrigbleibenden Moleküle in dieser Reihe mit großer Wahrscheinlichkeit dasselbe annehmen. Der Grundzustand des O_2-Moleküls dissoziiert in zwei ^3P-Atome, der angeregte in ein ^3P- und ein ^1D-Atom. Der Abstand zwischen dem ^3P- und ^1D-Term ist für Sauerstoff[7]) 1,95 Volt, für Schwefel, Selen, Tellur 1,6, 1,2, 1,3 Volt[8]). Da nun zwischen ^3P und ^1D energetisch kein weiterer Term existiert, so muß man mit Christy-Naudé[9]) annehmen, daß auch die die Prädissoziation verursachende Störungskurve

---

[1]) B. Rosen, l. c.
[2]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 1931.
[3]) V. Henri, Structure des molécules, Paris. ZS. f. Phys. **49**, 744, 1928.
[4]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928; B. Grundström, ebenda **69**, 235, 1931.
[5]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 108, 1930.
[6]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **52**, 16, 1929; A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. **37**, 903, 1931.
[7]) R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.
[8]) J. C. McLennan, Nature **124**, 874, 1929.
[9]) A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. **37**, 903, 1931.

in zwei ^3P-Atome dissoziiert. Die Kenntnis der Elektronenkonfiguration und der Dissoziationsprodukte erlaubt, die möglichen Terme für die Moleküle nach den Regeln von Wigner-Witmer und Kronig vorherzusagen. Es sind[1]), wenn beide Atome also im normalen Zustand sich befinden: $^1\Delta_g$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Sigma_g$, $^1\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$, $^3\Pi_u$, $^3\Pi_g$, ... Darunter muß auch dann der die Prädissoziation bewirkende Zustand sein. Nach den Regeln von Kronig[2]) ist die Bedingung für strahlungslose Übergänge: $\Delta\Lambda = \pm 1{,}0$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0$. Daraus ersieht man, daß nur der $^3\Pi_u$-Zustand die Prädissoziation verursachen kann.

Es ist nun auch verständlich, warum bei den Molekülen in der sechsten Gruppe Prädissoziation beobachtet wird; denn diese Überlegungen, wie sie von Christy-Naudé zuerst angestellt wurden, müssen ja für alle Moleküle der gleichen Gruppe in gleicher Weise gelten.

Wenn man sich die Potentialkurven für die beteiligten Elektronenzustände zeichnet und die Stelle der Prädissoziation aus dem Spektrum kennt, so kann man daraus den Schnittpunkt der Störungskurve mit der Potentialkurve des oberen Elektronenterms bestimmen. Nach der Formel von Morse[3]) kann man die Potentialkurven zeichnen, wenn man die Konstanten aus den Bandenspektren kennt. Allerdings ist zur Festlegung der Kurven des normalen und des angeregten Zustandes auch die Kenntnis der Kernabstände nötig. Diese Abstände erhält man nur aus der Feinstrukturanalyse; wo die jedoch nicht durchgeführt ist, kann man sie mit Hilfe einer anderen, ebenfalls von Morse[3]) angegebenen Formel abschätzen.

Die Potentialkurven (Fig. 2 bis 5) werden dargestellt durch:

$$E = D \cdot e^{-2a(r-r_0)} - 2D \cdot e^{-a(r-r_0)}.$$

Hierbei bedeutet: $D = \dfrac{\omega_0^2}{4\omega_0 x}$ die Dissoziationsenergie des betreffenden Zustandes; $a = \sqrt{M\omega_0 x}$ eine Konstante; $M = \dfrac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$ die reduzierte Masse des Moleküls in Vielfachen von O = 16.

Die Kernabstände erhält man aus:

$$\omega_0 \cdot r_0^3 = 3000\,[\text{Å/cm}].$$

---

[1]) A. Christy u. S. M. Naudé, l. c.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928. Bandspectra, Cambridge 1930.

[3]) P. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929; E. U. Condon u. P. Morse, Quantum Mechanics. New York 1930.

Diese Abschätzung ist recht zufriedenstellend, wie man aus dem Vergleich mit den aus der Feinstruktur ermittelten Kernabständen sieht. Schließlich lauten die Bandenformeln für die Moleküle der sechsten Gruppe[1]):

$$O_2 \ldots \quad \nu = 49359{,}3 + (708\,v' - 13\,v'^2) - (1565{,}37\,v'' - 11{,}37\,v''^2)$$
$$S_2 \ldots \quad \nu = 32140 + (424{,}4\,v' - 2{,}7\,v'^2) - (724{,}5\,v'' - 2{,}91\,v''^2)$$
$$Se_2 \ldots \quad \nu = 27307 + (247{,}2\,v' - 2{,}3\,v'^2) - (397{,}5\,v'' - 1{,}32\,v''^2)$$
$$Te_2 \ldots \quad \nu = 22671 + (163\,v' - 1\,v'^2) - (250{,}4\,v'' - 0{,}53\,v''^2)$$

Je nachdem, ob die Prädissoziation schnell oder allmählich einsetzt, muß nun die Abstoßungskurve steil oder flach die Potentialkurve des oberen Zustandes schneiden[2]) Bei Schwefel[3]) gibt es zwei Stellen der Verwaschenheit, bei $\lambda = 2792$ und $\lambda = 2615$ Å; im letzten Falle sind die

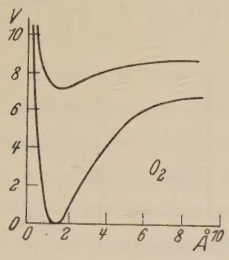

Fig. 2.

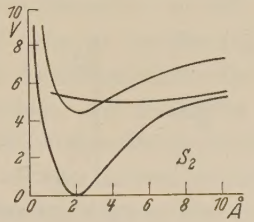

Fig. 3.

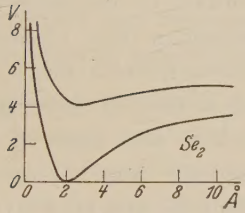

Fig. 4.

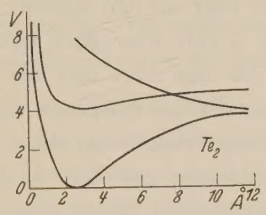

Fig. 5.

Die Potentialkurven der Moleküle.

Banden über ein größeres Gebiet hin diffus. Dies entspricht dem zweiten Schnittpunkt $v' = 11$, wo die Abstoßungskurve flacher verläuft.

Bei Tellur setzt die Prädissoziation sehr schnell bei $v' = 20$ ein. Da der Schnittpunkt ziemlich viel höher liegt als der flach verlaufende Teil der Potentialkurve des unerregten Moleküls, der die Energie der Dissoziationsarbeit angibt, so muß die Abstoßungskurve steil verlaufen, um das plötzliche Einsetzen der Verwaschenheit zu erklären.

[1]) B. Rosen, l. c.
[2]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **68**, 178, 1931.
[3]) A. Christy u. S. M. Naudé, l. c.

Die Kernabstände der Moleküle.
(Die Zahlen sind in Vielfachen von 10^{-8} cm angegeben.)

	Berechnet		Experimentell	
	r_0''	r_0'	r_0''	r_0'
O_2	1,2421	1,6182	1,20	1,61 [1])
S_2	1,6054	1,9192	1,603	1,814 [2])
Se_2	1,9615	2,2981		
Te_2	2,2881	2,6401		

Man kann sich auch verständlich machen, warum wahrscheinlich bei Tellur nur eine Stelle der Prädissoziation auftritt. Mit wachsendem Atomgewicht wird die Entfernung der Elektronenterme immer kleiner und die obere Potentialkurve etwas flacher. Entsprechend rückt ja auch die Lage der Banden aus dem Ultraviolett bei O_2 nach Blau bei Te_2 (Fig. 6). Nun

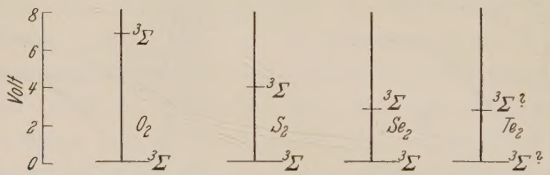

Fig. 6. Die Elektronenkerne (schematisch).

sieht man aber aus den Kurven, daß bei Schwefel der (zweite) Schnittpunkt ungefähr 5 Volt über dem Grundniveauminimum liegt, ebenso auch bei Tellur. Da nun aber hier die Elektronentermdifferenz um 1,1 Volt sich gegenüber der des Schwefels verringert hat, so muß die Störungskurve die obere Potentialkurve in ihrem flacheren Teil, also näher der Bandenkonvergenzstelle und dem Kontinuum, treffen. Nun hat die Potentialkurve nur ein sehr flaches Minimum, also kann die Störungskurve die obere Potentialkurve höchstens in dem senkrechten Ast weit über der Dissoziationsenergie D' treffen. Das hätte aber keine Bedeutung mehr, weil die Stelle in das Kontinuum fällt und deshalb unmerklich wird.

Warum bei Sauerstoff keine Prädissoziation beobachtet worden ist, ist nicht recht ersichtlich. Vielleicht liegt die Störungskurve zwischen den beiden Potentialkurven wegen des großen Abstandes der beiden Elektronenterme und schneidet so die obere überhaupt nicht. Bei Selen müßte auch eine Prädissoziation auftreten, wahrscheinlich auch sehr nahe an der Konvergenzstelle.

---

[1]) R. Ruedy, Bandenspektren. Braunschweig 1930.
[2]) A. Christy u. S. M. Naudé, l. c.

In einer soeben erschienenen Arbeit[1]) versucht Heil die Überführung und Auslöschung von Resonanzspektren durch Fremdgaszusatz zu erklären. Er nimmt Konkurrenz zwischen auslöschenden und überführenden Stößen an und stellt die Regel auf, daß Moleküle, die eine Anregungsenergie größer als die Dissoziationsarbeit haben, durch Edelgas leicht ausgelöscht werden, während Moleküle mit kleinerer Anregungsenergie besser überführt werden. Für den Fall des Schwefels, wo die die Prädissoziation verursachende Abstoßungskurve ziemlich weit oben die Potentialkurve des angeregten Zustandes schneidet, stimmt diese Erklärung ausgezeichnet mit der Tatsache der Überführbarkeit der Resonanzserien überein. Für Se_2 nimmt Heil an, daß die Abstoßungskurve die Potentialkurve des angeregten Moleküls nicht mehr trifft, aber immerhin noch nahe an ihr vorbeigeht; demnach ist hauptsächlich Auslöschung zu erwarten. Bei Te_2 soll die Abstoßungskurve weit von der oberen Potentialkurve verlaufen, so daß die auslöschenden Stöße bei weitem vorherrschen. Nun ist aber bei Te_2 Prädissoziation gefunden worden, daß demnach die Abstoßungskurve die Potentialkurve des angeregten Moleküls doch schneidet. Die Erklärung von Heil ließe sich also nur halten, wenn man das Vorhandensein mehrerer Abstoßungskurven annehmen wollte. Das ist zwar immer möglich, schafft aber eine unliebsame Willkür bei der Deutung der experimentellen Tatsachen. Dagegen ist die Extrapolation von S_2 und Te_2 auf O_2 im Heilschen Sinne möglich und auch hier so angenommen worden. Zur weiteren Klärung ist die Untersuchung von Se_2 bereits in Angriff genommen worden.

Aus der Lage der Stelle, an der die Verwaschenheit der Banden auftritt, läßt sich auch die Dissoziationsarbeit[2]) ermitteln, allerdings nur dann, wenn die die Prädissoziation verursachende Kurve keine reine Abstoßungskurve ist. Das ist aber hier der Fall. Der Schnitt der Störungskurve mit der Potentialkurve des oberen Zustandes liegt oberhalb des flach verlaufenden Teiles der unteren Potentialkurve. Man würde also hier einen zu großen Wert der Dissoziationsarbeit erhalten. Die Dissoziationswärme läßt sich aber genau berechnen, wenn man von dem Energiewert der Konvergenzstelle, die dem Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom entspricht, die Energie des angeregten Atoms abzieht. Die aus den bekannten Daten berechenbaren Dissoziationsarbeiten für Se_2 und Te_2 finden sich schon bei Heil[3]) gegeben.

---

[1]) O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.
[2]) G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 189, 1931.
[3]) O. Heil, l. c.

II. Das Absorptionsspektrum des J_2 im nahen Ultrarot. Das Absorptionsspektrum der sichtbaren Jodbanden ist von Mecke[1]) bis ungefähr 7100 Å verfolgt worden. Dann hat Nakamura[2]) in der Gegend von 7000 bis 8000 Å Bandensysteme gefunden: das eine, bei niedriger Temperatur, konnte von ihm nicht in Meckes Formel eingeordnet werden, und er stellte dafür eine neue Formel auf. Das andere System, bei höheren Temperaturen, wurde in die Formel für die sichtbaren Banden eingeordnet. Schließlich haben Pringsheim und Rosen[3]) im gleichen Spektralgebiet bei hoher Temperatur einige Kanten gefunden, deren eigenartige Intensitätsverteilung ihnen auffiel. Die vorliegende Untersuchung soll dies alles klären.

Die Aufnahmen wurden in der ersten Ordnung des Gitters gemacht mit einer Dispersion von 8,88 Å pro Millimeter. Belichtet wurde mit einer Kinolampe (Osram; 6 Volt, 4,35 Amp.). Das Absorptionsgefäß war eine Quarzkugel von 7 cm Durchmesser mit einem seitlichen Ansatzrohr, so daß Druck und Temperatur gesondert variiert werden konnten. Als Vergleichsspektrum diente ein Eisenbogen. Da nun die Eisenlinien im Gebiet von 7000 bis 8000 Å schon sehr schwach sind, wurde das Filter (schwache Lösung von Kaliumchromat), das sonst zur Trennung der Ordnungen diente, herausgenommen und der Eisenbogen in der zweiten Ordnung als Normale photographiert, also für das Gebiet von 7000 bis 8000 Å die Eisenlinien von 3500 bis 4000 Å. Die Platten wurden fertig sensibilisiert (mit einem Maximum bei 8100 Å) von Agfa bezogen. Vor Gebrauch wurden sie mit Ammoniak (7%ige Lösung, 1 Minute) übersensibilisiert. Die Belichtungszeiten variierten von $^3/_4$ bis 6 Stunden. Es wurde noch eine zweite Übersensibilisierungsmethode verwendet, die von Schmischek[4]) angegeben worden ist und die eine erhebliche Verkürzung der Expositionszeit gestattete. Die Belichtungszeiten variierten von 15 Minuten bis 1 Stunde. Weiter in das Ultrarot vorzudringen, gelingt auch mit dieser Methode nicht; das liegt aber an den Platten, die ein starkes Maximum der Empfindlichkeit bei 8100 Å haben, das dann scharf abbricht, so daß die Platten bei 8600 Å schon fast keine Empfindlichkeit haben; darüber hinaus ergab auch 45stündige Belichtung keine Schwärzung der Platten. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen und Drucken etwa 50 Bandenkanten im Gebiet von 7000 bis 8000 Å gemessen. Einige der kürzesten von ihnen konnten mit den längsten der Meckeschen sichtbaren Banden identifiziert

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
[2]) G. Nakamura, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **9**, 315, 1925.
[3]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 1, 1928.
[4]) A. Schmischek, Veröffentl. d. Luftfahrtsch. Adlershof 1931.

werden; mehrere der von Nakamura gefundenen waren ebenfalls vorhanden, ebenso die Kanten von Pringsheim und Rosen. Alle Kanten lassen sich in die von Mecke gegebene, von Loomis revidierte Formel einordnen.

Nakamura hatte bei niedrigen Temperaturen (die genaue Zahl ist nicht angegeben) und bei Drucken von 1 bis 20 mm ein Bandensystem gefunden, das er nicht in die Meckesche Formel einordnen konnte. Nun ist aber bei diesen Temperaturen und der verwendeten Schichtdicke, die nicht kleiner war als die Nakamuras, überhaupt keine Absorption in diesem Teil des Spektrums zu beobachten. Auch Pringsheim und Rosen[1]) konnten, entgegen den Angaben Nakamuras, keine Absorption feststellen. Wie es also gelungen ist, diese Banden aufzunehmen, erscheint unverständlich; allerdings lassen sie sich trotzdem einordnen. Erst bei ungefähr 500° und bei Drucken über 100 mm tritt eine merkliche Absorption im Bereich von 7000 Å auf, die mit wachsender Temperatur sich immer mehr in das langwellige Gebiet zieht bis zu der höchsten verwendeten Temperatur von 800°. Dieses Verhalten zeigt auch gerade die Zusammengehörigkeit aller auftretenden Banden. Bei höheren Temperaturen treten einige der Kanten auf, die von Nakamura in sein neues System eingeordnet wurden. Man kann also auch das von Nakamura als selbständig angesehene System durch die bekannte Kantenformel beschreiben. Auch die neu gefundenen Banden, soweit sie nicht überhaupt schon mit den bereits gefundenen übereinstimmten, lassen sich ohne weiteres dem System der sichtbaren Banden zuordnen.

Die Genauigkeit der Ausmessung beträgt $\pm$ 1 Å für die kurzwelligeren, bis $\pm$ 3 Å für die langwelligeren Banden. Die Kanten sind, besonders im langwelligen Gebiet um 8000 Å, sehr schwach und diffus. Die Feinstruktur konnte nicht untersucht werden, weil bei der benutzten Schichtdicke schon ein zu hoher Druck nötig war, um Absorption zu erhalten. Die Möglichkeit der Einordnung sämtlicher Banden zeigt, daß kein neuer Elektronensprung im Ultrarot auftritt, sondern daß alle Kanten dem bekannten sichtbaren System angehören.

Kürzlich hat Brown[2]) zwischen 8300 und 9300 Å unter anderen Bedingungen Banden gefunden, die einem neuen System zugeordnet wurden. Diese Banden haben mit den hier untersuchten nichts zu tun, insbesondere auch nicht mit den von Pringsheim und Rosen und von Nakamura gefundenen Kanten, was von Brown ausdrücklich hervorgehoben wird.

[1]) P. Pringsheim u. B. Rosen, l. c.
[2]) W. G. Brown, Phys. Rev. **37**, 1007, 1931; ebenda **38**, 1187, 1931.

In der nachfolgenden Tabelle sind die gefundenen Kanten zusammengestellt.

Wellenzahlen der neu gemessenen Kanten.

v''	v'		v''	v'		v''	v'		v''	v'	
6	2	14 581	9	1	13 846	12	1	13 251	16	4	12 837[3])
	4	14 821[1])		2	13 970		2	13 374[2])	17	0	12 141
7	1	14 273		3	14 096		3	13 491		1	12 271[3])
	3	14 495[1])		4	14 220[1])	13	1	13 063	18	0	11 935
	4	14 607[1])		10	14 916		2	13 176[2])		1	12 088[3])
	5	14 727[1])	10	1	13 657	14	1	12 849[2])		3	12 292
	6	14 854		2	13 760		2	12 976	19	2	12 011
8	2	14 174		3	13 894		4	12 217[3])	20	0	11 550
	3	14 306[1])		4	14 021	15	1	12 662		3	11 911[3])
	4	14 419[1])	11	1	13 437		4	13 032[2])[3])	21	3	11 737[3])
	5	14 530[1])		2	13 573	16	1	12 461[3])	22	6	11 901
	6	14 656		3	13 696		3	12 639[3])	23	7	11 833
	9	15 010									

Zusammenfassung. Es werden die Bandenspektra von Jod und von Tellur in Absorption untersucht. Bei Tellur wird eine Verwaschenheit der Feinstruktur, die sogenannte „Prädissoziation", gefunden. Daraus lassen sich Schlüsse ziehen über den Verlauf der Potentialkurven des Moleküls.

Zwischen 7000 und etwa 9000 Å wird die Absorption von J_2 untersucht, um feststellen zu können, ob die dort auftretenden Banden in das System der sichtbaren Banden gehören, was zweifelhaft war. Es lassen sich bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen etwa 50 Kanten messen, die alle in das bekannte System eingeordnet werden.

Herrn Prof. P. Pringsheim möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse bei ihrer Ausführung meinen herzlichen Dank aussprechen.

[1]) Auch bei R. Mecke, l. c.
[2]) Auch bei Pringsheim-Rosen, l. c.
[3]) Auch bei Nakamura, l. c.

Das von Hg 2537 A bei 600° angeregte Resonanzspektrum von J_2 wird ausgemessen und eingeordnet. Die McLennan-Banden verändern sich bei hoher Temperatur sehr stark. Auch in der Oberflächenfluoreszenz treten die von der grünen und von den gelben Hg-Linien angeregten Resonanzserien auf.

Im Gebiet von 2400 bis 4800 Å treten bei ungefähr 600° durch Anregung der Quecksilberlampe ein Resonanzspektrum bei 2537 Å auf und die McLennanschen Banden, deren Aussehen durch den Einfluß der Temperatur sehr stark verändert wird. Die Aufnahmen sind von Herrn Wychodil im Jahre 1928 gemacht worden; über das Resonanzspektrum sind kurze Notizen[1]) bereits erschienen. Die nachfolgenden Ergebnisse sind aus der genauen Ausmessung der von Wychodil hergestellten Aufnahmen erhalten worden.

Bei Zimmertemperatur und -druck gibt die Anregung des Joddampfes mit einer gekühlten Quecksilberlampe außer den sichtbaren Resonanzspektren die bekannten McLennan-Banden[2]). Erhöht man die Temperatur auf ungefähr 600° bei gleichbleibender Dichte, so wird das Spektrum sehr stark verändert. Die Hg-Linie 2537 regt ein äußerst kräftiges Resonanzspektrum an, das bis vielleicht 2750 Å zu verfolgen ist, wo es sich in ein sehr linienreiches Spektrum verliert. Das sind die McLennan-Banden, die durch den Einfluß der Temperatur in eine Unzahl von schwachen Linien und schmalen Banden aufgelöst werden.

I. In dem durch die Hg-Resonanzlinie angeregten Spektrum lassen sich auf den vorliegenden Platten 15 antistokessche und etwa 20 stokessche Glieder nachweisen. Pringsheim und Rosen[3]) haben bei dieser Temperatur ein Absorptionsspektrum von 2087 bis 2763 Å aufgefunden, dessen Kanten in folgende Formel eingeordnet wurden: $\nu = 41\,900 + 70\,v' - 90\,v''$. Das Resonanzspektrum läßt sich durch die gleiche Formel wiedergeben. Man erkennt daraus, warum so viele antistokessche Glieder auftreten; die Hg-Resonanzlinie liegt fast am Ende des Bandenzuges, und nur ihrer außerordentlichen Intensität ist es wohl zuzuschreiben, daß überhaupt ein Resonanzspektrum zustande kommt. Das Resonanzspektrum geht

[1]) P. Pringsheim, Die Naturwissensch. **16**, 131, 1928; ebenda **16**, 315, 1928.
[2]) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 289, 1913; (A) **91**, 23, 1914.
[3]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 1, 1928.

vom oberen Zustand $v' = 21$ aus. Besonders auffallend ist, daß gegenüber dem Absorptionsspektrum jede zweite Linie ausfällt. In der Nähe der anregenden Linie sind die Linien deutlich in Dubletts zu trennen, die eine eigentümliche Intensitätsverteilung haben. Bei den antistokesschen Gliedern ist nämlich die langwellige, bei den stokesschen die kurzwellige Komponente von sehr viel stärkerer Intensität. Oft sind übrigens um die Dubletts noch mehr schwache Begleitlinien zu sehen.

Tabelle 1. Resonanzserie in J_2 *bei* 600°, *angeregt durch* Hg 2537 Å ($v' = 21$).

Nr.	v''	λ ber.	λ gef.	ν gef.
— 15	15	2374,0	2373	42 127
— 14	17	84,3	83	41 951
— 13	19	94,5	96	41 723
— 12	21	2405,6	2408	41 515
— 11	23	15,3	14	41 412
— 10	25	25,8	24,5	41 233
— 9	27	36,5	36,0	41 038
— 8	29	47,2	47	40 853
— 7	31	58,0	57	40 687
— 6	33	69,0	68	40 506
— 5	35	80,0	79	40 326
— 4	37	91,1	90,5	40 140
— 3	39	2502,4	2501,5	39 963
			02,7	44
— 2	41	13,7	12,6	39 787
			13,6	71
— 1	43	25,1	24,5	39 599
			25,5	84
0	45	2536,7	—	39 409
+ 1	47	48,3	48,5	39 227
			49,7	08
2	49	60,0	60,0	39 050
			61,2	32
3	51	71,9	71,5	38 876
			72,6	59
4	53	83,9	83,6	38 694
			84,4	82
5	55	95,9	96	38 509
6	57	2608,2	2608	38 332
7	59	20,4	20	38 156
8	61	32,9	33	37 968
9	63	46,8	45	37 795
10	65	58,0	fehlt wegen Hg	—
11	67	70,8	70	37 442
12	69	83,7	83,0	37 260
13	71	95,9	94,5	37 100
14	73	2708,2	?	
15	75	20,4	?	
16	77	32,9	?	
17	79	46,8	47?	36 405
18	81	58,0	58?	36 247
19	83	70,8	74??	36 064
20	85	83,7	85?	35 908

Außer diesen Resonanzlinien und den schon erwähnten Begleitlinien der Dubletts treten noch besonders in der Nähe der erregenden Linie und am Ende des Spektrums schwache Linien auf, die in der Mitte zwischen den Gliedern der Resonanzserie in ziemlich unregelmäßigem Abstand liegen.

Der durchschnittliche Fehler bei der Ausmessung wird ± 1 Å für die Glieder der Resonanzserie nicht überschreiten.

Der Dublettabstand ist im Mittel $\Delta \nu = 18\ \mathrm{cm}^{-1}$. Nun ist

$$\Delta \nu = \frac{y \cdot h}{2\pi^2 m r^2} = 4J \cdot B$$

(J = Rotationsquantenzahl). Aus der Größe des Kernschwingungsquants des unteren Zustandes kann man nach einer Formel von Morse[1]) den Abstand r_0 und damit das Trägheitsmoment abschätzen. Es wird hier:

$r_0 = 3{,}2$ Å; $\quad B = \dfrac{h}{8\pi^2 m r^2} = 0{,}042$; Trägheitsmoment $= 6{,}5 \cdot 10^{-33}$ g cm^2.

Das gibt $J = 94$, wo J die Rotationsquantenzahl des erregten Zustandes ist, der dem Dublett entspricht.

Den völligen Ausfall jeder zweiten Linie im Resonanzspektrum könnte man auf verschiedene Weisen zu deuten versuchen, jedoch erscheint keine befriedigend. Dymond[2]) hat bei Anregung mit verschiedenen Linien, besonders mit Cd 5086 Å, im sichtbaren Bandenspektrum des Jods ein Resonanzspektrum mit wechselnden Intensitäten anzuregen vermocht. Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist noch nicht bekannt.

Die merkwürdige Intensitätsverteilung in den Dubletts, daß also für antistokessche Glieder der Übergang J' nach $J + 1$, für stokessche der Übergang J' nach $J - 1$ wahrscheinlicher ist, könnte vermuten lassen, daß es sich hier vielleicht überhaupt nicht um echte Dubletts handelt, sondern um eine zufällige gegenseitige Verschiebung von zwei Serien mit verschiedener Intensitätsverteilung, die gerade solche Dubletts vortäuschen könnte. Sie müßten dann von den Rändern der Quecksilberlinie angeregt sein und von einem Rotationszustand ausgehen, der einige Quantenzahlen höher oder niedriger liegt als der, der von der Mitte der Linie angeregt wird. Trotzdem spricht das Aussehen mehr für echte Dubletts, da gewöhnlich außer den beiden Linien noch sehr schwache Begleitlinien vorhanden sind, die ihrerseits wohl von den Rändern der Hg-Linie angeregt werden. (Diese Begleitlinien sind zu schwach, um bei dem Fehler der Ausmessung noch brauchbare Resultate zu geben.) Im Resonanzspektrum des Schwefel-

[1]) P. Morse, l. c.
[2]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

dampfes ist von P. Swings[1]) eine sich ähnlich äußernde Druckabhängigkeit der Dublettkomponenten gefunden worden. Vielleicht spielt das auch hier eine Rolle.

Der Abstand der einzelnen Glieder der Serie ist ziemlich regelmäßig und läßt keinen Gang erkennen; eigentlich müßte er ja nach längeren Wellen hin abnehmen, was nicht der Fall ist. Das Molekül scheint in den höher angeregten Zuständen sehr harmonisch gebunden zu sein, was auch aus den anderen ultravioletten Spektren des Jods hervorgeht. Der Zusatz von Helium bringt keine neuen Linien hervor, er hat nur eine leichte Intensitätsverschiebung zur Folge, und zwar so, daß vorher schwache Linien stärker werden, während vorher starke Linien nicht merklich geändert werden.

Im Ultraviolett sind bei J_2 mehrere Bandensysteme bekannt. Oldenberg[2]) konnte mit der Zinnlinie 1900 Å ein Resonanzspektrum anregen, das Kimura und Miyanishi[3]) in Absorption fanden. Es läßt sich in die Formel einordnen: $\nu = 52800 + 78\,v' - v'^2 - 210\,v''$. Die Konvergenzstelle würde (extrapoliert) bei $D' + \nu_e = 1{,}9 + 6{,}5$ Volt $= 8{,}4$ Volt liegen (s. unten). Außerdem konnte Oldenberg zeigen, daß auch die Linien Hg 1849, Hg 1943, Bi 1903, Al 1854, Al 1862 Resonanzspektra anregen. Bemerkenswert ist bei allen der regelmäßige Intensitätswechsel in den Linien. Alle diese Resonanzspektra gehen nach etwa 30 klaren Linien in dem linienreichen Mc Lennan-Spektrum unter. Der Endterm dieses Systems ist das Grundniveau der sichtbaren Banden mit der Kernschwingungsfrequenz $\nu = 216\ \mathrm{m}^{-1}$, während der obere Term mit der Kernfrequenz $78\ \mathrm{cm}^{-1}$ wohl mit dem oberen Zustand des hier besprochenen Systems zusammenfällt[4]). Dieses Oldenbergsche Resonanzspektrum wird durch Zusetzen von Edelgasen stark geschwächt, was mit dem Verhalten des von der Quecksilberlinie 2537 Å angeregten Spektrums in gewissem Gegensatz[5]) steht, falls sie beide wirklich vom gleichen oberen Term ausgehen. Wahrscheinlich werden sie verschiedene Komponenten eines Multiplettniveaus zum Ausgang haben, was mit der Differenz in den Kernschwingungsfrequenzen zusammenpassen könnte.

II. Die diffusen ultravioletten Fluoreszenzbanden des Jodmoleküls. Bei Zimmertemperatur und -druck werden im Gebiet von λ 2100 bis 4600 Å

[1]) P. Swings, C. R. **190**, 965, 1930; ZS. f. Phys. **61**, 681, 1930.
[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.
[3]) K. Kimura u. M. Miyanishi, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **10**, 33, 1929.
[4]) P. Pringsheim u. B. Rosen, l. c.
[5]) R. Rompe, ZS. f. Phys. **65**, 404, 1930.

vom Quecksilberbogen Banden angeregt, wie sie schon Mc Lenann[1]) beschrieben hat. Diese Banden sind vollkommen unregelmäßig angeordnet, oft schwach und durchweg breit und diffus.

Bei Erhöhung der Temperatur auf ungefähr 600° bei gleichbleibender Dichte wird das Mc Lennan-Spektrum grundlegend verändert. Die Banden werden stark aufgespalten, charakteristische Gruppen fallen fort und neue treten auf. In der Nähe der Quecksilberlinie 2700 geht das Resonanzspektrum, das durch Hg 2537 erregt wird, in dieses Spektrum über. Wie die Mc Lenann-Banden im kurzwelligen Teil bis[2]) 2700 Å durch die Temperatur verändert werden, läßt sich nicht aus den Platten ersehen, da das dort auftretende Resonanzspektrum so stark ist, daß andere Linien daneben verschwinden. Aber es ist wohl kaum zu zweifeln, daß das Verhalten der Mc Lennan-Banden durchgehend gleich ist. Im Bereich von 2700 bis 3022 Å entsteht eine sehr große Zahl von sehr schmalen, sehr schwachen Linien, in deren Anordnung keine Regelmäßigkeit zu entdecken ist. Zwischen 2803 und 2894 Å treten etwa 25 schwache, doch ziemlich scharfe Linien an Stelle von etwa vier stärkeren, breiten Banden auf, die bei 20° vorhanden sind. Von 2894 bis 2967 Å sind aus den zwei breiteren, auffallenden Banden ungefähr neun schmale geworden, die regelmäßig angeordnet zu sein scheinen. Von 3022 Å ab nach größeren Wellenlinien, wo bei Zimmertemperatur drei stärkere Mc Lennan-Banden liegen, entstehen durch die Temperaturerhöhung eine Unzahl von feinen Linien, die ein fast so regelmäßiges Aussehen wie ein Resonanzspektrum haben. Bei 3171 Å bricht die Reihe plötzlich ab, ohne allerdings einen richtigen Häufungspunkt zu zeigen, und es schließt sich an diese Linien bei 3175 Å ein scharf begrenztes schmales Kontinuum an mit zwei Maximis bei 3175 und 3192 Å. Bei 3222 Å beginnt ein neues breiteres Kontinuum, es verliert sich allmählich bei 3290 Å. Dabei sind von 3230 bis 3290 Å im regelmäßigen Abstand von $\approx 40\,\mathrm{cm}^{-1}$ fünf Kanten im kontinuierlichen Untergrund zu sehen; dann in doppeltem Abstand noch ein schwaches Band bei 3322 Å. Der Einfluß der Temperatur ist also im Bereich der Quecksilberlinien 3022 bis 3342 Å besonders auffallend. Von 3131 bis 3342 Å liegen bei 20° in gleichmäßigem Abstand sieben sehr kräftige, sehr breite Banden (jede hat eine Breite von ≈ 10 Å!), die schon von Mc Lennan als sehr charakteristisch für das ganze Spektrum bezeichnet wurden. Bei Temperaturerhöhung entstehen dort die obenerwähnten regelmäßigen Linien mit

[1]) J. C. McLennan, l. c.

[2]) Da auf den Platten die Hg-Linien stets mitphotographiert wurden, so sollen sie im folgenden zur Abgrenzung von Spektralbezirken verwendet werden.

dem anschließenden Kontinuum. Diese Änderung ist entschieden die auffälligste im ganzen Spektrum; es ist keine Andeutung mehr zu sehen, wo die ursprünglichen Banden bei Zimmertemperatur lagen.

In der Nähe der Quecksilberlinie 3342 nach längeren Wellen hin erscheinen wieder Banden, aber das Spektrum zeigt ein anderes Aussehen als bisher und auch ein anderes Verhalten. In dem bisherigen Spektrum

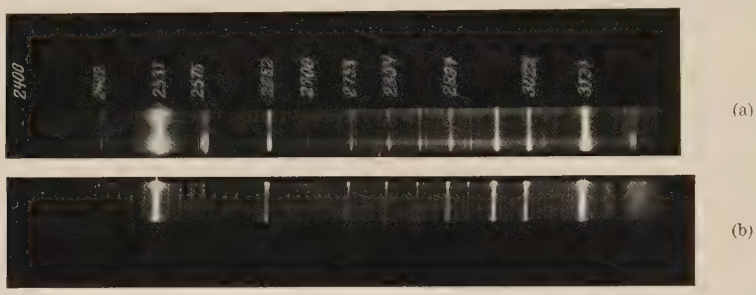

Fig. 1. Mc Lennan-Banden (a) bei 20° (b) bei 600°.

bewirkte Druckerhöhung bei konstanter Temperatur nichts als eine scheinbare Verminderung der Intensität, was dadurch zu erklären ist, daß die Volumenfluoreszenz in Oberflächenfluoreszenz verwandelt wird und daß so eine Schwächung der Intensität durch vermehrte Absorption der Primärstrahlung eintritt.

In dem Teil des Spektrums, der sich von der Quecksilberlinie 3342 Å an bis 4900 Å erstreckt, bringt Druckerhöhung auch eine Strukturveränderung mit sich. Bei $T = 640^0$ und $p = 8$ mm ist um die Quecksilberlinie 3342 Å herum ein Kontinuum zu sehen, das bei 3439 Å plötzlich mit starker Schwärzung am Ende abbricht und kurz vorher regelmäßige Fluktuationen zeigt. Dann beginnt wieder ein Kontinuum, in dem kaum Struktur zu finden ist und das bei 4434 Å scharf, ebenfalls mit starker Schwärzung am Ende, abbricht. Weiterhin sind noch etwa fünf schwache Banden zu sehen. Bei einem Druck von ungefähr 27 mm sind die Kontinua in feine Linien und regelmäßige Gruppen von Linien aufgegangen. Das Kontinuum um die Quecksilberlinie 3342 Å ist mit seiner Struktur und dem scharfen Abbrechen bei 3439 Å ungefähr erhalten geblieben. In der Gegend der Quecksilberlinie 3650 Å sind eine große Anzahl von Linien zu sehen, die meistens eine Art Dublett bilden. Zwischen den Quecksilberlinien 3650 und 4047 Å sind fünf Bandengruppen mit regelmäßigem Abstand von ≈ 40 Å und deutlicher Feinstruktur zu sehen. Von Hg 4047 bis Hg 4359 sind noch drei unregelmäßig gelegene schwache Gruppen mit stärker

kontinuierlichem Aussehen und geringerer Struktur zu sehen; die letzte liegt bei λ 4266 Å. Die Fortsetzung des Spektrums und der scharfe Abbruch bei 4449 Å ist also bei der Druckerhöhung verlorengegangen. Weitere Druckerhöhung bis 300 mm hat dann keine Strukturänderung, sondern nur noch scheinbare Intensitätsschwächung zur Folge, was wiederum durch das Umschlagen der Volumenfluoreszenz in Oberflächenfluoreszenz zu erklären ist.

Im Vergleich zum Spektrum bei Zimmertemperatur ist die im Gebiet von 3400 bis 4900 Å durch die Temperaturerhöhung bewirkte Änderung der Banden durch Aufspaltung nicht so stark als die Änderung im kurzwelligen Teil des Spektrums, einige Banden bleiben überhaupt erhalten. Besonders scheinen sich zwei Banden bis 3500 und 3520 unter sämtlichen Bedingungen nicht zu verändern. Zwischen den Quecksilberlinien 3342 und 3655 Å liegen etwa sieben stärkere Banden, die aufgelöst werden; sie bleiben aber im wesentlichen an den Stellen der ursprünglichen Banden. Ob diese letzten Banden dem Jodmolekül zuzuschreiben sind, ist nicht zu entscheiden. Jedenfalls kommen die theoretisch möglichen Verunreinigungen durch HgJ oder JH nicht in Betracht.

Die Mc Lennan-Banden und ihr Verhalten bei verschiedenen Bedingungen sind von vielen Autoren untersucht worden. So hat Oldenberg[1]) das Verhalten der Mc Lennan-Banden bei Zusatz von Edelgasen untersucht. Außer Schwächung der Intensität tritt eine Verlagerung der Intensität auf bestimmte Bandengruppen ein; dazu treten neue Banden auf, die durch Aufspaltung der alten Banden entstanden sind. Der überwiegende Teil dieser Edelgas-Jodbanden läßt sich (innerhalb der nicht sehr großen Meßgenauigkeit) mit Banden identifizieren, die durch Temperaturerhöhung entstanden sind. Man kann daher wohl sagen, daß diese durch Zusetzen von Edelgas hervorgerufenen Banden nicht irgendwelche Jod-Edelgasmoleküle zu Trägern haben, sondern daß sie lediglich durch den Druck des zugeführten Edelgases hervorgerufen sind. Cario und Oldenberg[2]) haben bei elektrischer Anregung ebenfalls Aufspaltung der Banden festgestellt. Diese neuen Banden lassen sich zum größten Teil mit den durch zugesetztes Edelgas entstehenden Banden und den durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Banden identifizieren. Edelgaszusetzung, elektrische Anregung, hohe Temperaturen, wirken also auf die Träger der Mc Lennan-Banden in gleicher Weise: sie bringen eine Aufspaltung der ursprünglichen Banden hervor.

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.
[2]) G. Cario u. O. Oldenberg, ebenda **31**, 914, 1925.

Tabelle 2.

McLennan-Banden bei 600°.

Hg 2700	2785	2852,5	2827
04	92	53,5	31
09	94	Hg 56	32,5
11	96	64,5	34
12	98	68,0	38
16	99	71,3	43
20	2801	76,0	48
23	Hg 04	78	52
25	05	85	58
26	06,8	87	61
28	11	88	Hg 67
29,2	13,0	89	77
34	15,0	Hg 94	83
40	19	97	86
47	20	2901	87
50	25	06,5	90
Hg 53	29	08,5	94
58	34	10,0	98
Hg 60,1	37	13,5	3003
62	39	Hg 16	11
63	43	18	14
74	45	22	Hg 3022
80,5	Hg 48	Hg 25	

Band bei 3022.

λ	ν	λ	ν
Hg 3022	33 081	3117,0	32 072
27,5	20	20,5	36
32,8	32 963	26,0	31 980
35,7	31	39,2	31 846
42,1	32 862	42,9	08
49,8	32 779	49,1	31 745
57,9	32 692	53,5	01
62,4	44	55,2	31 684
66,2	04	58,5	51
69,4	32 570	62,9	07
72,2	40	67,0	31 566
74,3	18	71,0	26
77,8	32 481	75,0	31 486
82,0	37	92,4	31 315
84,8	07	3222,2	31 025
89,0	32 363	30,5	30 946
93,2	19	45,5	30 803
97,4	32 275	60,5	30 661
3101,6	42	75,5	30 520
5,8	32 188	90,5	30 381
8,6	59	3322,0	30 093
12,4	20	Hg 3342,0	29 913

I $T = 645^0$; $p = 8$ mm λ	II $T = 640^0$; $p = 77$ mm λ	III $T = 640^0$; $p = 77$ mm; 26 mm He λ	I $T = 645^0$; $p = 8$ mm λ	II $T = 640^0$; $p = 77$ mm λ	III $T = 640^0$; $p = 77$ mm; 26 mm He λ
		3208		88	
		20		96	
		35		3802	3801
		48		08	
		62		15	16
		77		22	
		90		34	31
		3308		50	
3319		19		61	58
30		30		75	73
Hg 42	Hg 3342	Hg 42		87	85
53				99	97
73	69	73		3922	Hg 3921
89	89			37	
3409	34			57	47
30	3430			68	70
35	39		Hg 3984	Hg 84	Hg 84
		3440			
	85			4035	
	3501	3500	Hg 4047	Hg 47	Hg 4047
			Hg 77	Hg 77	Hg 77
	08			89	
	17	20		95	
	25	26		4101	
	33			09	
	44	46		17	
	73	75		65	4163
	77,5				91
	86,5	87		4237	4239
	91,0	93		65	63
	3601,0	3602		81	87
	05,5	08			4343
	14,5	15			49
	19,5				
			Hg 4359	Hg 4359	59
	28,2	28			4411
	41,7	41	4452		42
Hg 3650	Hg 50	Hg 50			78
	3688	3688			4509
	3704		4541		51
	16	3712	85		88
	35	21	4624		4630
	47	50	50		72
	68	71	73		
	77				
			4753		4755
			84		86
			Hg 4916		Hg 4916

Die durch die Temperaturerhöhung entstehenden Mc Lennan-Banden wie übrigens auch das von Hg 2537 angeregte Resonanzspektrum lassen sich durch die heiße Quecksilberlampe nicht anregen, was wohl der starken Selbstumkehr der erregenden Linien zuzuschreiben ist. Denn für die Anregung der Mc Lennan-Banden bei 20° ist die Quecksilberlinie 1849 Å maßgebend, die in der heißen Lampe völlig fehlt. Trotzdem kann man daraus noch nicht schließen, daß auch die bei hoher Temperatur auftretenden Mc Lennan-Banden ebenfalls durch die Linie 1849 Å angeregt werden; es könnte dafür auch die Linie 2537 Å in Betracht kommen, die ja auch in der heißen Lampe stark selbstumgekehrt ist. Dies steht im Gegensatz zu einer Beobachtung von Oldenberg[1]), der die Edelgasbanden (λ 3044 bis 3455 Å) auch mit der heißen Lampe anregen konnte.

Die Anregung mit der Aluminiumlinie 1990 Å gibt bei hoher und bei Zimmertemperatur die gleichen Banden. Sie fallen praktisch zusammen mit den von Oldenberg mit Sn 1900 Å angeregten Serien, die ungefähr bei λ 2600 Å in das Mc Lennan-Spektrum übergehen. Der Abstand der Resonanzglieder beträgt ungefähr 10 Å, und so entsteht äußerlich die gleiche Serie bei Anregung mit Sn 1900 Å wie hier mit Al 1990 Å. Das Mc Lennan-Spektrum bleibt hier, entgegen dem Verhalten bei der Anregung mit dem Quecksilberbogen, auch bei hohen Temperaturen unverändert und zeigt besonders die für niedrige Temperatur charakteristischen Banden zwischen λ 3175 und 3315 Å, die sonst bei dieser hohen Temperatur dem Kontinuum Platz machen. Dies könnte vielleicht doch vermuten lassen, daß die Mc Lennan-Banden bei 20° und bei 600° nicht von der gleichen Linie 1849 Å angeregt werden, sondern daß bei der Anregung der Banden bei 600° eine Spektralregion mitspielt, die in dem Aluminiumfunken überhaupt nicht oder wenigstens nicht mit gleicher Stärke vorhanden ist. Das trifft z. B. für die Linie 2537 Å zu.

Eine Analyse der Mc Lennan-Banden zu unternehmen, erscheint hoffnungslos. Jede Linie, auch die schärfsten, zeigen, daß sie aus mehreren bestehen; die Auflösung ist also auf den Aufnahmen von Wychodil nicht hinreichend. Außerdem sind die Banden sehr diffus, so daß die Genauigkeit der Ausmessung für eine Analyse nicht ausreicht.

Um die möglichen Zustände des Jodmoleküls konstruieren zu können, muß man die Terme der Jodatome kennen, in die das Molekül in dem betreffenden Zustand dissoziieren kann. Vom Jodatom sind bisher nur die drei niedrigsten aufeinanderfolgenden Terme bekannt. Der Grund-

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

zustand ist ein umgekehrtes ^2P-Dublett $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ mit dem Abstand 1,1 Volt. Der nächste Term[1]) ist ein $^4P_{5/2}$-Zustand, der 6,75 Volt über dem Grundzustand liegt.

Der Grundzustand des Jodmoleküls, der Ausgang der sichtbaren Banden, zerfällt in zwei $^2P_{3/2}$-Atome, der erste angeregte Molekülzustand in ein $^2P_{3/2}$- und ein $^2P_{1/2}$-Atom. Die Konvergenzstelle der sichtbaren Banden bei $\lambda = 4995$ Å $= 2{,}5$ Volt entspricht demnach diesem Zerfall, so daß für die thermische Dissoziationsarbeit 1,4 Volt bleibt. Der nächste mögliche Molekülzustand wäre aus zwei angeregten Jodatomen aufgebaut, so daß seine Energie $1{,}4 + 2 \cdot 1{,}1 = 3{,}6$ Volt ist. Eine Anregungsspannung von 3,8 Volt ist auch von Kondratjew[2]) im Joddampf gefunden worden und muß wohl so gedeutet werden. Ein weiterer Molekülzustand wäre aus einem $^4P_{5/2}$- und einem $^2P_{3/2}$-Atom aufgebaut. Schließlich läßt sich ein letzter Molekülzustand noch aufbauen aus einem $^4P_{5/2}$- und einem $^2P_{1/2}$-Atom. Für alle diese Zustände lassen sich die möglichen Molekülterme leicht aus den bekannten Atomtermen zusammensetzen gemäß den Regeln[3]) von Wigner und Witmer.

Der Term, von dem die von Oldenberg und von Kimura gefundenen Banden ausgehen, und wahrscheinlich auch das hier besprochene Resonanzspektrum könnte dann in ein $^4P_{5/2}$- und ein $^2P_{3/2}$-Atom zerfallen[4]), die zusammen eine Energie von 7,8 Volt haben. Die aus der Bandenformel extrapolierte Konvergenzstelle (s. oben) ergibt 8,4 Volt, so daß für die Dissoziationsarbeit 1,6 Volt übrig wäre.

Der Mechanismus der ultravioletten Fluoreszenz und die vermutliche Elektronentermstruktur des Jodmoleküls scheinen allzu kompliziert[5]) zu sein, als daß die vorliegenden Beobachtungen schon ausreichen könnten, um zu einer Klärung zu kommen.

III. Ferner ist noch von Wychodil die Fluoreszenzfähigkeit des Joddampfes für die sichtbaren Banden untersucht worden[6]). Daß bei Temperaturerhöhung, aber gleichbleibender Dichte, die Fluoreszenz erst dann abnimmt, wenn die Dissoziation bereits sehr merklich geworden ist, ist bereits bekannt. Die neuen Aufnahmen zeigen, daß noch Fluoreszenz-

---

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. **31**, 983, 1928.

[2]) V. Kondratjew u. A. Leipunsky, ZS. f. Phys. **44**, 708, 1927.

[3]) R. de L. Kronig, Band Spectra. Cambridge 1931. R. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 699, 1930.

[4]) H. Sponer u. W. Watson, l. c.

[5]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.

[6]) Zusammenfassung bei P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, S. 63. Berlin 1928.

emission zu erhalten ist, wenn die Dichte 250 mal größer geworden ist (Druck von 77 mm) als bei Zimmertemperatur, wobei also reine Oberflächenfluoreszenz vorliegt. Auch dann sind noch die einzelnen Serien genau zu erkennen; Zusetzen von Helium bringt Überführung mit sich, wie bei niedrigen Joddampfdrucken. Die von der grünen und von den gelben Hg-Linien angeregten Serien scheinen verschiedenes Verhalten zu zeigen. Schon bei Drucken über 20 mm läßt die grüne Serie auch in der Oberflächenfluoreszenz sich kaum noch auf den Platten nachweisen, während die gelben Serien bei 77 mm noch sichtbar sind. Dies könnte man vielleicht so erklären. Die von der grünen Quecksilberlinie 5462 Å angeregte Serie besitzt kein antistokessches Glied, was bedeutet, daß die erregende Linie von unerregten Atomen im untersten Kernschwingungszustand $v'' = 0$ absorbiert wird. Das gelbe Quecksilberdublett 5769 bis 5789 Å wird von Atomen in etwas höheren Kernschwingungszuständen absorbiert und hat demgemäß mehrere antistokessche Glieder. Das Kernschwingungsniveau des oberen Elektronenzustandes, von dem die durch die gelben Linien angeregten Resonanzserien emittiert werden, ist also ungewiß, während die von der grünen Linie angeregte Serie von dem Niveau $v' = 26$ ausgeht. Turner[1]) hat nun festgestellt, daß die Fluoreszenz des Joddampfes durch das Einwirken eines Magnetfeldes ausgelöscht wird, und dieses Verhalten als Prädissoziation erklärt. Die auslöschende Wirkung ist am stärksten, wenn die grüne Quecksilberlinie eingestrahlt wird, was also bedeutet, daß die die Prädissoziation verursachende Abstoßungskurve in der Nähe von $v' = 26$ die Potentialkurve des oberen Zustandes schneidet. Nun ist hier im Falle der Oberflächenfluoreszenz beobachtet worden, daß Erhöhung des Druckes die grüne Serie stärker schwächt als die gelben Serien. Bei Anregung mit der grünen Linie befindet sich das Molekül von Anfang an schon näher am Schnittpunkt der Kurven als bei Anregung mit den gelben Linien, so daß die vermehrten Stöße dann das Molekül leichter in den Schnittpunkt bringen können, wo es strahlungslos zerfallen kann, was also die beobachtete Schwächung der Fluoreszenz zustande bringt.

Zusammenfassung. Die ultraviolette Emission des Joddampfes bei hohen Temperaturen wird besprochen. (Die Platten wurden von Herrn Wychodil hergestellt). Von der Quecksilberlinie 2537 Å wird ein sehr kräftiges Resonanzspektrum mit einer großen Zahl von antistokesschen Gliedern angeregt; es läßt sich einordnen in die von Pringsheim und Rosen für die Absorptionsbanden angegebene Formel. Das Zusetzen von He bringt keine bemerkenswerten Veränderungen mit sich.

[1]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **65**, 464, 480, 1930.

Die Mc Lennan-Banden bei hoher Temperatur sind gegenüber den Banden bei Zimmertemperatur stark aufgespalten und verändert. Diese Aufspaltung ist bereits beim Zusetzen von Edelgas oder bei elektrischer Anregung bekannt. Die bei Temperaturerhöhung entstehenden Banden stimmen teilweise mit den durch Edelgaszusatz hervorgerufenen überein. Die Banden werden ausgemessen und ihre Anregung und Entstehung diskutiert.

Im System der sichtbaren Banden ist auch bei äußerst hohen Dichten noch Fluoreszenz zu erhalten. In der Oberflächenfluoreszenz treten die von der grünen und von den gelben Quecksilberlinien angeregten Resonanzserien auf. Durch Erhöhung des Druckes wird die von der grünen Quecksilberlinie angeregte Serie stärker geschwächt als die von den gelben Linien angeregten Serien, was man vielleicht erklären könnte.

Herrn Prof. P. Pringsheim möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse bei ihrer Ausführung herzlich danken.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Hirschlaff, bin im Jahre 1908 in Berlin geboren. Von Ostern 1915 bis Ostern 1927 besuchte ich die humanistische Abteilung des staatlichen Prinz-Heinrichs-Gymnasiums zu Berlin-Schöneberg. Vom Semmersemester 1927 an studierte ich Physik an der Universität Berlin. Meine Doktorarbeit, die ich unter Leitung von Prof. P. Pringsheim anfertigte, begann ich im Sommersemester 1930 und beendete sie Herbst 1931.

Allen meinen akademischen Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet, besonders Herrn Prof. P. Pringsheim für die Anregung zu dieser Arbeit und das freundliche und fördernde Interesse bei ihrer Ausführung.